

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

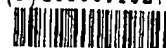
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

刊行場(6)

(B)20300910272



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-69554

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/68		H 0 1 L 21/68	R
B 2 3 Q	3/15		B 2 3 Q 3/15	D
C 0 1 G	23/04		C 0 1 G 23/04	Z
C 2 3 C	4/10		C 2 3 C 4/10	
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L 21/205	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に属く

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に属す

(21) 出願番号 特願平7-223149

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(71) 出願人 000105575

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区浜江北町4丁目13番4号

(72) 発明者 原田 良夫

兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番15号

(72) 発明者 竹内 純一

兵庫県神戸市東灘区本庄町2丁目5番12号  
-705

(74) 代理人 弁護士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電チャック部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 体積固有抵抗が小さくかつ吸着力が小さいこと、および表面平滑性が悪いと共に、基板との密着性が悪く、また生産性が低いこと。

【解決手段】 金属基板上に、金属質溶射被覆のアンダーコートを有し、かつその上に $Ti_{1-x}O_{2-x}$ 型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆を有する静電チャック部材、および、上記セラミック溶射材料を、30～750 hpaの圧力に調整されたArガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_{1-x}O_{2-x}$ で表される結晶型化合物に変化させる静電チャック部材の製造方法。

(2)

特開平9-69554

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基板上に、金属質溶射被覆のアンダーコート有し、かつその上には $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆を有することを特徴とする静電チャック部材。

【請求項2】 金属質溶射被覆の厚さが $30\sim150 \mu m$ 、 $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆の厚さが $50\sim500 \mu m$ である、請求項1に記載の静電チャック部材。

【請求項3】 上記 $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆は、気孔率が $0.4\sim3.0\%$ で、表面粗さ $R_a$ が $0.1\sim2.0 \mu m$ の範囲内のものである、請求項1に記載の静電チャック部材。

【請求項4】 上記 $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆は、その表面に、有機系もしくは無機系珪系化合物の封孔処理層を有し、かつ体積固有抵抗値が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ の範囲にある、請求項1に記載の静電チャック部材。

【請求項5】 上記金属質溶射被覆は、 $K, Al, Cr, Co, Mo$ およびこれらの金属元素を1種以上含む合金のうちから選ばれたいずれか1種以上を素材とする層である、請求項1または2に記載の静電チャック部材。

【請求項6】 上記 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆は、この被覆中に含まれる $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物が、 $Ti_2O_3, Ti_2O_5, Ti_4O_7, Ti_5O_9, Ti_6O_{11}, Ti_7O_{13}, Ti_8O_{15}, Ti_9O_{17}$ のうちから選ばれたいずれか1種以上の化合物である、請求項1または4に記載の静電チャック部材。

【請求項7】 金属基板をブラスト処理した後その表面に、金属質溶射被覆であるアンダーコートを形成し、さらにその上に、 $TiO_2$ を $2\sim30wt\%$ を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射材料を、 $30\sim750 hPa$ の圧力に調整された $Ar$ ガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物に変化させたトップコート溶射被覆を形成することを特徴とする静電チャック部材の製造方法。

【請求項8】 金属基板をブラスト処理した後その表面に、アンダーコートとして金属質溶射被覆を形成し、さらにその上にトップコートとして、 $TiO_2$ を $2\sim30wt\%$ を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 溶射材料を、 $30\sim750 hPa$ の圧力に調整された $Ar$ ガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物に変化させたセラミック溶射被覆を形成し、その後、セラミック溶射被覆の表面粗さを $R_a 0.1\sim2.0 \mu m$ に研磨仕上げすることを特徴とする静電チャック部材の製造方法。

【請求項9】 金属基板をブラスト処理した後その表面に、アンダーコートとして金属質溶射被覆を形成し、さ

らにその上にトップコートとして、 $TiO_2$ を $2\sim30wt\%$ を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 溶射材料を、 $30\sim750 hPa$ の圧力に調整された $Ar$ ガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物に変化させたセラミック溶射被覆を形成し、その後、セラミック溶射被覆の表面粗さを $R_a 0.1\sim2.0 \mu m$ に研磨仕上げし、次いでその研磨仕上げ面を珪系化合物によって封孔処理することを特徴とする静電チャック部材の製造方法。

【請求項10】 上記封孔処理は、セラミック溶射被覆の表面に有機系もしくは無機系の珪系化合物を塗布したのち、 $120\sim350^\circ C$ で $1\sim5$ 時間加熱することによって行うことを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性部材、半導電性部材、絶縁性部材を静電気によって吸着保持するときに用いられる静電チャック部材に関するものであり、とくに、半導体や液晶の製造プロセスにおいて使用されるドライエッチング装置、イオン注入装置、CVD装置あるいはPVD装置などに組み込まれて用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】最近、半導体や液晶の製造プロセス、例えば半導体製造装置では、その一部を構成しているドライエッチング、イオン注入、CVD、PVDなどの処理が、自動化ならびに公害防止の立場から、湿式法から乾式法による処理へと変化している。その乾式法による処理の大部分は、真空雰囲気下で行われるのが普通である。

【0003】こうした乾式処理において重要なことは、例えば、基板として用いられているシリコンウェハーやガラス板などについては、最近、回路の高集積化や微細加工化の観点から、パターンニング時の位置決め精度を向上させることにある。こうした要請に応えるために従来、基板の搬送や吸着固定に際して、真空チャックや機械チャックを採用していた。しかしながら、真空チャックは、真空中での処理になることから、圧力差が小さいため吸着効果が少なく、たとえ吸着できたとしても吸着部分が局部的となるため、基板に歪が生じるという欠点があった。その上、ウェハー処理の高温化に伴うガス冷却ができないため、最近の高性能半導体製造プロセスに適用できないという不便があった。一方、機械チャックの場合、装置が複雑となるうえ、保守点検に時間を要するなどの欠点があった。

【0004】このような従来技術の欠点を補うため最近、静電気力を利用した静電チャックが開発され、広く採用されている。しかし、この技術も、次のような問題点が指摘されている。それは、かかる静電チャックによ

(3)

特開平9-69554

って基板を吸着保持した場合、印加電圧を切ったのちも、基板と静電チャックとの間に電荷が残留（吸着力が働き）するので、完全に除電した後でなければ基板の取外しができないという問題があった。

【0005】その対策として、従来、該静電チャックに使用する絶縁性誘電体材質を改良することが試みられている。例えば、

① 特開平6-8089号公報…高絶縁物として窒化アルミ粉末と窒化チタン粉末の混合物の焼結体またはその溶射皮膜を用いる。

② 特開平6-302677号公報…高絶縁物に酸化チタンを被覆した後、その上にアルミを被覆し、Si+SiCブレードを接触させる。

③ 特開平6-38583号公報…高絶縁体（酸化アルミニウム）を使用する。

④ 特開平4-304942号公報、特開平5-235152号公報、特開平6-8089号公報…酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、石英、窒化硼素、サイアロンなどを使用する。

⑤ そして、さらに大きな静電力を必要とする場合、高絶縁体に誘電率の高い $TiO_2$ （チタニア）を添加して体積固有抵抗値を下げて静電力を向上させる方法が、特開昭62-94953号公報、特開平2-206147号公報、特開平3-147843号公報、特開平3-204924号公報などで提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、以下に列挙するような、従来の $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系（アルミナ-チタニア系）溶射被覆が有する欠点を解決課題とするものである。

(1) 静電吸着機能を持つ溶射被覆として、 $TiO_2$ を混合した $Al_2O_3$ を用いるものに、体積固有抵抗が小さく、微少電流が流れるため、ジョンセン-ラーベック効果によって静電力の向上が期待できる。しかしながら、その $TiO_2$ （チタニア）は半導体物質であることから、電荷の移動速度が遅く、電圧の印加を止めたときの応答特性（脱着力到達時間、吸着力消滅時間）が劣る。この特性は、低温環境では一層顕著となる。さらに、体積固有抵抗値を、例えば実用状態の $1 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ にするためには、チタニアを25重量%程度混合する必要があるが、半導体製造プロセスにおいては、チタニアの大量流入は不純物の混在を意味することになり、品質の低下を招くと共に、作業環境を汚染する原因となる。その上、吸着する半導体ウェハが室温以上の場合には、体積固有抵抗が低すぎるため、大きなリーク電流が流れてウェハ回路が破壊される可能性が高い。

【0007】(2)  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系溶射被覆は、溶射法によって施工されるが、この方法で得られる被覆は、体積固有抵抗および吸着力のパラツキが大きく、生産性が低いため、コストアップの原因となっている。

【0008】(3)  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系溶射被覆は、多孔質であることから、高度な表面仕上げができないだけでなく、異物が付着残留することが多い。また、基板との密着性が低いため、使用環境下、特に熱硬化時に基板と被覆が剥離するという問題点があった。

【0009】この発明の主たる目的は、体積固有抵抗が大きくかつそのバラツキも小さく、品質の安定した静電チャック部材を提供することにある。この発明の他の目的は、吸着力が強く、一方で電圧の印加を止めたときの応答特性（リリース特性）に優れた静電チャック部材を提供することにある。この発明の他の目的は、基板との密着性に優れた他、緻密で表面平滑性にも優れた静電チャック部材を提供することにある。また、この発明のさらに他の目的は、上記の特性を有する静電チャック部材を高い生産性の下に有利に製造する技術を確立することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述のような課題を抱えている静電チャック部材、とくに基板上に形成する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系溶射被覆を有する部材につき鋭意検討した結果なされたものであって、以下に示す知見に基づくものである。

① 発明者らの研究によると、従来の $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系溶射被覆が抱えている問題点は、その原因が主として、 $TiO_2$ （チタニア）にあることを実験によって確認した。そして、この $TiO_2$ を $Ti_n O_{n-1}$ （ $n=1 \sim 9$ ）に結晶型を変化させれば、その原因は克服できることを発見した。

② そして、このような $Ti_n O_{n-1}$ （ $n=1 \sim 9$ ）を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系溶射被覆を確実に得る手段としては、以下のような方法が有効であるとの知見を得た。

a. 酸素分圧の低い雰囲気中で、 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 材料を溶射することによって、 $TiO_2$ から酸素を遊離させて $Ti_n O_{n-1}$ （ $n=1 \sim 9$ ）に変化させる方法。このように、 $TiO_2$ を $Ti_n O_{n-1}$ （ $n=1 \sim 9$ ）へ変化させることによって、従来技術で問題となっていた応答特性が改善され、また、体積抵抗値のパラツキが小さくなり、品質および生産性が向上するようになる。

b.  $Ti_n O_{n-1}$ （ $n=1 \sim 9$ ）を含む溶射被覆は、実質的に酸素を含まない雰囲気や大気圧より低い圧力に制御できる空気雰囲気中において、水素を含むプラズマを熱源として溶射することによって得られる。この点、大気圧より低い圧力で溶射すると、熱源中を飛行する溶射粒子は、気体による抵抗が小さいため、基板への衝突力が強くなり、緻密で密着力のよい被覆が形成される。なお、このような緻密な溶射被覆は、高度な表面仕上げが可能となるほか、体積抵抗値のパラツキを小さくする効果がある。

c. さらに溶射熱源としてのプラズマに、還元作用の強い水素ガスを用いることによって、 $TiO_2$ から $Ti_n O_{n-1}$ （ $n=1 \sim 9$ ）の変化が速やかに進行し、前記a. b.の作用協

(4)

特開平9-69554

構を一層効果的に促進することができるようになる。

【0011】本発明は、上述した知見に基づいて開発したものであり、以下にその要旨構成を示す。

(1) 金属基板上に、金属質溶射被覆のアンダーコートを含み、かつ、その上に $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆を有することを特徴とする静電チャック部材。

(2) 上記静電チャック部材は、金属質溶射被覆の厚さが $30\sim150\mu m$ で、 $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆の厚さが $50\sim500\mu m$ である。

(3) 上記静電チャック部材は、 $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆の気孔率が、 $0.4\sim3.0\%$ で、表面粗さ $R_a$ が $0.1\sim2.0\mu m$ の範囲内のものである。

(4) 上記 $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型化合物を含有する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆は、その表面に、有機系もしくは無機系珪素化合物の封孔処理層を有し、かつ体積固有抵抗の値が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ の範囲にある。

(5) 上記金属質アンダーコート溶射被覆は、Ti, Al, Cr, Co, Moおよびこれらの金属元素を1種以上含む合金のうちから選ばれるいずれか1種以上を素材とする層である。

(6) 上記 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆は、この被覆中に含まれる $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型で表される結晶型化合物が、 $Ti_3O_5$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_7O_{13}$ ,  $Ti_8O_{15}$ ,  $Ti_9O_{17}$ のうちから選ばれるいずれか1種以上の化合物である。

【0012】上記静電チャック部材は、下記の各方法の採用によって製造することができる。

(7) 金属基板をプラスト処理した後その表面に、金属質溶射被覆であるアンダーコートを形成し、さらにその上に、 $TiO_2$ を $2\sim30wt\%$ を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射材料を、 $30\sim750 hPa$ の圧力に調整されたArガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物に変化させたトップコート溶射被覆を形成することを特徴とする静電チャック部材の製造方法。

(8) 金属基板をプラスト処理した後その表面に、金属質溶射被覆であるアンダーコートを形成し、さらにその上にトップコートとして、 $TiO_2$ を $2\sim30wt\%$ を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 溶射材料を、 $30\sim750 hPa$ の圧力に調整されたArガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物に変化させたセラミック溶射被覆を形成し、その後、セラミック溶射被覆の表面粗さを $R_a 0.1\sim2.0\mu m$ に研磨仕上げすることを特徴とする静電チャック部材の製造方

法。

(9) 金属基板をプラスト処理した後その表面に、金属質アンダーコート溶射被覆を形成し、さらにその上に、 $TiO_2$ を $2\sim30wt\%$ を含む $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 溶射材料を、 $30\sim750 hPa$ の圧力に調整されたArガスもしくは空気雰囲気中で、水素ガスを含むプラズマ溶射法によって、前記溶射材料中の $TiO_2$ のすべてまたはその一部を $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物に変化させたセラミック溶射被覆を形成し、その後、セラミック溶射被覆の表面粗さを $R_a 0.1\sim2.0\mu m$ に研磨仕上げし、次いでその研磨仕上げ面を珪素化合物によって封孔処理することを特徴とする静電チャック部材の製造方法。

(10) なお、上記封孔処理は、セラミック溶射被覆の表面に有機系もしくは無機系の珪素化合物を塗布したのち、 $120\sim350^\circ C$ で $1\sim5$ 時間加熱することによって行うことを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、基板上に形成する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系溶射被覆の成分を、 $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )で表される結晶型化合物を含むものにした点の構成にある。以下に、本発明にかかる静電チャック部材の構成につき、 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 溶射被覆を製作する方法とその作用機構の説明にあわせ、製造工程順に述べる。

【0014】(1) 金属基板上へのアンダーコートの施工  
本発明にかかる静電チャック部材は、Al, Mo, WおよびCなどを基板とし、先ずその金属基板の表面に、 $Al_2O_3$ 粒子(平均)を吹付けて、均一に粗面化するとともに清浄化する。次いで、その上に、Ti, Al, Cr, Co, Moなどの金属またはこれらの金属の合金を溶射材料として、アーク溶射法もしくはプラズマ溶射法によって、厚さ $30\sim150\mu m$ のアンダーコートとしての金属質溶射被覆を施工する。この金属質溶射被覆の役割は、基板との密着力はもとより、トップコートとして施工する $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆との密着性をも考慮したものである。この被覆の厚みが $30\mu m$ より薄い場合は、アンダーコートとしての機能が低く、また $150\mu m$ 以上厚くしても格別の効果が得られないうえ、施工に長時間を要し得策でない。

【0015】(2) トップコートの施工

上記アンダーコートである金属質溶射被覆を施工後、その上にトップコートとして、 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射被覆を施工する。以下に、このセラミック溶射被覆について詳しく説明する。

【0016】さて、市販の $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 系セラミック溶射材料をプラズマ溶射して得られる被覆は、これをX線回折すると、 $Al_2O_3$ と $TiO_2$ のピークが強く検出され、溶射材料の成分がそのまま被覆成分となっている。ただし、このような結晶成分からなる被覆は、上述したように、応答速度が遅く、またリーク電流が大きくなるなどの問題点があった。

(5)

特開平9-69554

【0017】そこで、発明者らは、市販の同じ  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射材料を用い、実質的に空気（酸素）が存在しない  $Ar$  ガス雰囲気中、もしくは多少空気が残存する雰囲気中において、とくにプラズマ作動ガスとして還元作用の強い水素ガスを用いて溶射した。この場合には、 $TiO_2$  の一部が酸素を放出するために、一般式  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) で表される結晶型化合物に変化することを知見した。

【0018】このように、 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射材料を、水素ガスを用いてプラズマ溶射した場合に、 $TiO_2$  が酸素を放出して  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) 型化合物を生成する理由は、 $Ar$ 、 $H_2$ 、 $H$  などは、溶射熱源としてのプラズマ中ではイオンと電子に解離し、プラズマ全体としては電氣的に中性であるが、局部的に電子密度の高い領域を構成する。このとき、ここを  $TiO_2$  溶射粒子が通過すると酸素を放出するので、 $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) 型化合物の形に変化するものと考えられる。この現象は、溶射雰囲気中に水素が存在し、酸素がない条件下でプラズマ溶射した場合に、一層顕著に反応する。

【0019】発明者らの実験によると、かかる  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) 型結晶化合物としては、 $Ti_2 O_3$ 、 $Ti_3 O_5$ 、 $Ti_{10} O_{17}$ 、 $Ti_8 O_{13}$ 、 $Ti_6 O_9$ 、 $Ti_7 O_{11}$ 、 $Ti_5 O_7$ 、 $Ti_9 O_{14}$ 、 $Ti_4 O_6$ 、 $Ti_3 O_5$ 、 $Ti_2 O_3$ 、 $TiO$  などが発見されているが、なかでも  $Ti_2 O_3$ 、 $Ti_3 O_5$  が効果的であった。

【0020】本発明において  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) を含む  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射被覆をトップコートとして施工するに際し、酸素を含まない大気圧以下の雰囲気中で成膜すると、熱源中を飛行する溶射粒子に対する気体の抵抗が減少するため、溶射粒子の基板への衝突エネルギーが大きくなり、これに伴って粒子の堆積密度が大きくなり、被覆の気孔率は著しく小さくなる利点も得られるので、この方法は好適であると言える。例えば、図1は市販の85wt%  $Al_2O_3$  -15 wt%  $TiO_2$  溶射材料を用いて得られたプラズマ溶射被覆の気孔率と溶射雰囲気圧力との関係を示したものである。この結果から明らかなように、低気圧下で形成される被覆ほど気孔率が小さくなっている。

【0021】本発明の上記トップコート溶射被覆は、気孔率3%以下のものを用いる必要があることから、この条件を満足する溶射雰囲気圧力は、図に示すところから明らかなように、750 hPa 以下で溶射すればよいことがわかる。その理由は、気孔率3%以下の  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) を含む  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射被覆は、体積固有抵抗のパラツキが小さく、また高度な表面仕上げが可能となるなど、静電チャック用被覆として好適な特性を発揮するからである。とくに、気孔率が3%より高い被覆は、体積固有抵抗のパラツキが大きく、不良品の発生率が高くなるうえ、平滑な研磨仕上げ面が得られないなどの欠点がある。

【0022】本発明のセラミック溶射被覆は、平均表面

粗さ  $Ra$  を  $0.1 \sim 2.0 \mu m$  の範囲に仕上げる必要がある。特に、 $Ra: 0.1 \sim 1.0 \mu m$  の範囲がより好適である。それは、 $Ra: 0.1 \mu m$  未満の仕上げ面は、研磨工数が大きいため経済的でないうえ、ウエハーに対する残留吸着力が大きくなる。また、表面粗さ  $Ra$  が  $2.0 \mu m$  を超える場合は、体積固有抵抗のパラツキが大きくなる原因となると共に、静電チャックとして使用中にあっては、シリコンウエハーの固定誤差を大きくするという欠点があるので好ましくない。

【0023】本発明の目的に用いる  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射材料中に含まれる  $TiO_2$  量は、2wt%~30wt%、特に5wt%~15wt%の範囲が好適である。 $TiO_2$  量が2wt%より少ない場合に溶射被覆の体積固有抵抗値が高すぎ、また、 $TiO_2$  量が30wt%より多い場合には固有抵抗値が低すぎるため、大きなリーク電流が流れるので適当でない。

【0024】なお、トップコート溶射被覆の被覆厚は50~500  $\mu m$  の範囲内のものがよく、特に100~300  $\mu m$  の厚さを有するものが好適に使用できる。それは、50  $\mu m$  より薄いと、トップコートとしての機能を十分に果たすことができないだけでなく、耐圧も低く不適である。500  $\mu m$  より厚い場合は施工に長時間を要することから、生産性が劣り経済的でなく、そのうえ熱衝撃によって剥離しやすくなる。

【0025】(3) 研磨面の封孔処理  
所定の粗さに研磨した、本発明にかかる  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) 型化合物を含有する  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射被覆には、必要に応じて有機系珪素化合物（市販の有機珪素樹脂）もしくは無機系珪素化合物（市販の珪素アルコキシド化合物）を塗布したのち、120~350℃で、1時間~5時間加熱する。この操作は、溶射被覆中に残存している微細な気孔部に珪素化合物を充填することにより、異物が付着、残留することを防ぐものである。一般に、本発明の  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) 型化合物を含有する  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系セラミック溶射被覆の気孔率は3%以下と非常に低いため、封孔処理は必須工程ではないが、静電チャックとして工業的に使用する際の異物の付着を防ぐ作用もあるので、封孔処理しておく方が好ましいと言える。本発明で使用する珪素系封孔剤として、前述の珪素アルコキシド化合物以外にポリメチルシロキサンおよびその重合体なども用いられる。

【0026】

【実施例】

実施例1

この実施例では、 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系溶射材料を用いてプラズマ溶射した場合の雰囲気ガスの種類と膜厚が及ぼす溶射被覆中の  $Ti_n O_{2n-1}$  ( $n=1 \sim 9$ ) の生成状況を調査したのである。

(1) 供試基板：純アルミニウム板（寸法：幅50mm×長さ100mm×厚8mm）

(6)

特開平9-69554

10

(2) アンダーコート溶射被覆: 90wt%Ni-10wt%Alを大気中でプラズマ溶射法によって100  $\mu$ m厚に施工

(3) トップコート溶射被覆: アンダーコートの上に  $Al_2O_3-15wt\%TiO_2$  溶射材料を用いて各種の圧力およびガス種の雰囲気中でプラズマ溶射法により300  $\mu$ m厚に施工

(4) 溶射雰囲気およびその気圧:

① Arガス: 30~1000 hPa

② 空気: 30~1000 hPa

(5) プラズマ作動ガス: ArとHeの混合ガスを使用

(6) 評価方法: 前記条件で施工した各種の溶射被覆は、その断面を切断後研磨して、光学顕微鏡によって観察し気孔率を求める一方、被覆の一部を採取しこれをX線回折装置によって $TiO_2$ の結晶系の変化について調査した。

【0027】(7) 試験結果: この試験の結果を要約し表1に示す。この表1に示す結果から明らかなように、Ar、空気の雰囲気とも、30~750 hPaの条件下では、被覆の気孔率が0.4~3.0%の範囲にあるとともに、被覆を構成する90wt% $Al_2O_3-10$  wt% $TiO_2$ 中の $TiO_2$ の一部が $Ti_2O_3$ 、 $Ti_3O_5$ およびその他の $Ti_nO_{2n-1}$ 型の結晶系に変化していることが確認された。特にAr雰囲気中30~200 hPaの条件下では(試験No.1, 2) $TiO_2$ のピークがほぼ完全に消失し、大部分がより酸素量の少ない $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1\sim9$ )型に変化していた。

【0028】

【表1】

No.	溶射雰囲気	圧力 (hPa)	気孔率 (%)	X線回折結果				備考
				$TiO_2$	$Ti_2O_3$	$Ti_3O_5$	$Ti_nO_{2n-1}$	
1	Ar	30	0.4~1.5	検出せず	○	○	○	適合例
2		200	0.4~1.7	検出せず	○	○	○	
3		500	1.5~2.1	△	○	○	○	
4		750	2.4~3.0	○	○	○	○	
5		900	3.4~5.4	○	○	○	○	
6		1000	7.5~10.5	○	○	○	○	
7	空気	30	0.6~1.8	○	○	○	○	適合例
8		200	1.0~1.7	○	○	○	○	
9		500	1.7~2.2	○	○	○	○	
10		750	2.5~3.0	○	○	○	○	
11		900	4.0~6.4	○	—	—	△	
12		1000	8.5~12.0	○	—	—	△	

(備考) (1) プラズマガスとしてAr/He混合ガスを使用  
(2)  $Ti_nO_{2n-1}$ : 化合物は $n=4\sim9$ の範囲にある化合物  
(3) X線回折結果欄の記号は下記を要す  
○: 検出ピーク    △: 弱いピーク  
△: 弱いピーク    —: ほとんど認めず

#### 【0029】実施例2

この実施例では、実施例1の被覆を用いて研磨仕上げの限界を求めるとともに、熱衝撃試験を行い、被覆の密着性と熱衝撃による被覆の機械的抵抗性を調査した。

(1) 供試基板: 実施例1に同じ

(2) アンダーコート溶射被覆: 実施例1に同じ

(3) トップコート溶射被覆: 実施例1に同じ

(4) 溶射雰囲気およびその気圧:

Arガス: 60, 200, 750, 900, 1000 hPa

(5) プラズマ作動ガス: 実施例1に同じ

(6) 評価方法: 上記の要領で作製した被覆を研磨して、可能な限り端面に仕上げた後、大気中で300℃×10分間加熱した後これを放冷して室温まで冷却する操作を10回繰返し、被覆の外観変化(平均粗さ $R_a$ )を調査した。なお、この試験には、珪素アルコキシド化合物を3回塗布

後200℃×30分の乾燥処理を施した被覆についてもその効果を調べた。

【0030】(7) 試験結果: この試験の結果を表2に示した。表2に示すとおり、低圧力(60~750hpa)で溶射成膜したものほど気孔率が小さくかつ研磨仕上げ面が平滑である。ただし、溶射雰囲気中の圧力が900hpa、1000hpaで得られる被覆では、平滑な研磨面は得られない結果となった。この原因は、低圧力(30~750 hpa)で形成される被覆は、気孔率が低いため研磨面は $R_a: 0.1\sim2.5$   $\mu$ mの範囲に収まるが、気孔率の高い被覆(900~1000hpa)では、気孔部がディット状となって露出するため、表面粗さは必然的に大きくなったものと考えられる。一方、これらの被覆の熱衝撃抵抗は封孔剤の有無にかかわらず、本試験条件下では比較的良好な性能を発揮した。わずかに、封孔剤のない被覆(No.4, 5)のみに、8回の繰

(7)

特開平9-69554

11

12

返し試験後に微少な割れの発生が認められたのみであった。以上の結果から、本発明の被覆は緻密であるため、平滑な研磨が可能であるうえ、本実施例の条件では封孔剤の有無にかかわらず良好な耐熱衝撃抵抗性を有してい

ることが確認された。

【0031】

【表2】

No.	溶射雰囲気		皮膚の性状		封孔処理の有無	絶縁体試験結果	備考
	圧力 (hPa)	気孔率 (%)	透過率 (μm)	透過率 (μm)			
1	60	0.5~1.5	0.1~0.3		無	10回まで異常なし	本 発 明
2	200	0.8~1.7	0.3~0.5			10回まで異常なし	
3	750	2.4~3.0	0.8~2.5			10回まで異常なし	
4	900	3.8~5.8	1.2~3.5			8回で微小割れ発生	
5	1000	7.5~10.5	1.2~4.1			8回で微小割れ発生	
6	60	0.5~1.5	0.1~0.3		有	10回まで異常なし	本 発 明
7	200	0.8~1.7	0.3~0.5			10回まで異常なし	
8	750	2.4~3.0	0.8~2.5			10回まで異常なし	
9	900	3.8~5.8	1.2~3.5			10回まで異常なし	
10	1000	7.5~10.5	1.2~4.1			10回まで異常なし	

(備考) (1) プラズマガスとしてAr/He混合ガスを使用

(2) 成膜の結晶性はNo.1と同じ

(3) 絶縁体試験条件は 300℃×15min 2点重量の減量し 10 回

## 【0032】実施例3

本発明にかかる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>系セラミック溶射被覆の体積固有抵抗を測定し、そのバラツキを従来の溶射法によって得られた被覆と比較した。

(1) 供試基板: 実施例1と同じ

(2) アンダーコート溶射被覆: 実施例1と同じ

(3) トップコート溶射被覆: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15wt%TiO<sub>2</sub> 材料を用いて各種の圧力およびガス種の雰囲気下でプラズマ溶射法によって 250 μm と 500 μm 厚に施工

(4) 溶射雰囲気およびその気圧

① Arガス 60, 750, 1000 hPa

② 空気 60, 750, 1000 hPa

(5) プラズマ作動ガス: ArとHeの混合ガスを使用

(6) 評価方法

溶射被覆の表面にドータイトを塗布してこれを電極とし、基板のアルミニウムとの間に直流 500V を印加したときの抵抗値から、次の式を用いて体積固有抵抗率を測定した。

体積固有抵抗率  $\rho = RA/d$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )A: 電極面積 ( $\text{cm}^2$ ) d: 皮膜厚さ (cm)R: 抵抗値 ( $\Omega$ )

測定は、供試被覆一枚当たり5箇所とするとともに、珪素アルコキシド化合物 (塗布後 200℃×30分乾燥, 3回繰返し) 封孔処理の効果についても調査した。

【0033】(7) 試験結果

測定結果を表3に示した。表3に示す結果から明らかなように、比較例の溶射雰囲気1000hPa 下で成膜した被覆 (No.5, 6, 11, 12) は、Ar, 空気中とも体積固有抵抗のバラツキが大きく、封孔処理の効果もあまり明確でなかった。これに対し、本発明の被覆 (No.1~4, 7~10) は、気孔率が小さく、緻密な性状を有するとともに、溶射材料中のTiO<sub>2</sub>の一部がTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol% 9) に変化しているため、測定値のバラツキが少なく、本発明の静電チャックが必要とする体積固有抵抗値:  $1 \times 10^8 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲にあり、品質管理が極めて容易であることが確認された。

【0034】

【表3】



(8)

特開平 9-69554

13

14

No.	溶射雰囲気		溶射被覆の性状				静電吸着力の減衰速度	備 考
	ガスの種類	圧力 (kPa)	厚さ (μm)	気孔率 (%)	Ti, C <sub>1-3</sub> の有無	封孔の有無	(0.1 cm <sup>2</sup> )	
1	Ar	60	250	0.5~1.5	有	有	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	適合例
2		60	500	0.5~1.4	有	無	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
3		750	250	2.4~3.0	有	有	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
4		750	500	2.2~2.8	有	無	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
5		1000	250	7.5~10.5	無	有	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
6		1000	500	7.2~10.8	無	無	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
7	空気	60	250	0.5~1.6	有	有	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	比較例
8		60	500	0.5~1.5	有	無	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
9		750	250	2.3~3.0	有	有	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
10		750	500	2.4~3.0	有	無	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
11		1000	250	7.4~11.5	無	有	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	
12		1000	500	7.9~12.0	無	無	$1 \times 10^{-10} \sim 10^{-11}$	

(備考) (1) Ti, C<sub>1-3</sub> の内訳は、Ti-D<sub>1</sub>, Ti-D<sub>2</sub>, Ti-D<sub>3</sub>、その他のTi, C<sub>1-3</sub> (a=1~9)

(2) 封孔処理は真空アルコキシド化合物塗布後、200℃×30分焼成後、3回酸素処理

20

## 【0035】実施例4

本発明にかかる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub> 系セラミック溶射被覆を施工した静電チャックの、シリコンウエハの吸着力および残留吸着力の減衰速度を測定した。

(1) 静電チャック基板：厚さ40mm、直径200mmの円板状のアルミ合金製の基板とし、これをアルミナでプラストした後、90wt%Ti-10wt%Alをアンダーコートとして100μm厚に大気プラズマ溶射法によって施工した。その後、このアンダーコートの上に実施例1の要領で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・8wt%TiO<sub>2</sub> 被覆を300μm厚に施工した。その後、ポリメチル・シクロキサン重合体を塗布後、250℃×1時間の封孔処理を行ったものも供試した。なお、比較例として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・8wt%TiO<sub>2</sub> を大気中で300μm厚に施工したものを試験した。

(2) 評価方法：図2は、本発明の溶射被覆を用いてシリコンウエハの吸着力と残留吸着力の減衰速度を測定する装置の概要を示したものである。この装置は、真空容器1の中に、アルミ合金製の静電チャック基板2を介し、その中央部に溶射被覆3を固着し、そしてこの溶射被覆

3の上にシリコンウエハ4を静置して構成されている。また、静電チャック基板2には、冷却用の冷媒を流す空孔5が設けられているとともに、真空容器1外に設けられている電線6に接続されている。また、シリコンウエハには、アース線7が取付けられ、静電チャック上部には絶縁用セラミックス8が配設されている。

【0036】(3) 試験結果：電圧印加時のシリコンウエハに対する静電吸着力と印加電圧切断後の残留吸着力の減衰状況を表4に示す。この表4に示す結果から明らかに、比較例の溶射被覆の吸着力は、印加電圧250Vで24~30gf/cm<sup>2</sup>、500Vで30~150gf/cm<sup>2</sup>程度であるのに対し、本発明の溶射被覆は前者の条件で100gf/cm<sup>2</sup>前後、後者の条件で300~350gf/cm<sup>2</sup>に達する吸着力を示した。また、吸着力減衰速度は、比較例の溶射被覆が電圧切断60秒後でも3~10gf/cm<sup>2</sup>の残留が認められるのに対し、本発明の溶射被覆は電圧切断1秒以内に完全に吸着力が消失していた。

【0037】

【表4】

(9)

特開平9-69554

15

16

No.	溶射装置		被覆中の Ti <sub>1-x</sub> O <sub>2-x/2</sub> の含有率	射孔処理 の有無	熱衝撃耐力 (J/cm <sup>2</sup> )		接合強度 (J/cm <sup>2</sup> )		備 考
	ガス	圧力 (kpa)			250 V	500 V	1秒間	50秒間	
1	Ar	60	有	有	85~100	300~350	0	—	本 発 明 例
2			有	無	85~100	300~350	0	—	
3			有	有	85~100	300~350	0	—	
4			有	無	97~100	304~350	0	—	
5	N <sub>2</sub>	60	有	有	96~102	302~345	0	—	
6			有	無	95~101	305~335	0	—	
7			有	有	96~100	310~330	0	—	
8			有	無	92~100	302~331	0	—	
9	空気	1005	無	有	5~8	25~30	5~23	3~10	比 較 例
10			無	無	5~7	24~26	4~24	4~8	

(備考)

(1) Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> の内容は、Ti<sub>1.0</sub>, Ti<sub>0.9</sub>, その他のTi<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x=1~9)で表示できる

チタン酸化物

(2) 射孔処理は、ポリノニル・シロキサン塗布後、250℃×1時間加熱

## 【0038】実施例5

この実施例では、アンダーコート溶射被覆の有無による本発明にかかるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系セラミック溶射被覆の密着性について調査した。

(1) 供試基板：市販のAl, Mo, W材料を幅50mm×長さ100mm×厚さ8mmに切断したものを基板とした。

(2) アンダーコート被覆：実施例1と同じ溶射材料を用い、大気中でプラズマ溶射法によって基板上に30μm, 100μm, 150μm厚に施工した。

(3) トップコート被覆：実施例1の溶射材料を用い、60kpaのAr中で、水素ガスとArガスの混合プラズマフレームを用い、300μm厚に施工した。なお、比較例として、上記アンダーコート被覆を施工せず、基板上に直接トップコート溶射被覆を300μm厚に処理した試験片を作製して試験した。

(4) 評価方法：上記のようにして作製した被覆試験片を用いて、大気中で300℃×10分間の加熱を行った後、これに室温の空気を吹付けて冷却する操作を1サイクルとして10回繰返し、トップコート溶射被覆の割れや剥離の有無を観た。

【0039】(5) 試験結果：試験結果を表5に要約した。この結果から明らかなように、アンダーコート溶射被覆のないトップコート溶射被覆 (No.10, 11, 12)は、基板材料の種類に関係なく2~3回の熱衝撃試験の繰返しによって割れが発生するとともに、被覆の30~50%が剥離した。これに対し、本発明にかかるアンダーコート溶射被覆を有するトップコート溶射被覆 (No.1~9)は、基板材料の種類に関係なく良好な密着性を示し、10回の熱衝撃試験の繰返しにおいても全く異常は認められなかった。

【0040】

20

【表5】

No.	基板材料	アンダーコート被覆厚 (μm)	トップコート被覆厚 (μm)	熱衝撃試験結果	備 考
1	Al	30	300	10回まで異常なし	本 発 明 例
2		100	300	10回まで異常なし	
3		150	300	10回まで異常なし	
4	Mo	30	300	10回まで異常なし	
5		100	300	10回まで異常なし	
6		150	300	10回まで異常なし	
7	W	30	300	10回まで異常なし	
8		100	300	10回まで異常なし	
9		150	300	10回まで異常なし	
10	Al	なし	300	2回で割れ	比 較 例
11	Mo	なし	300	3回で割れ	
12	W	なし	30	3回で割れ	

(備考) (1) アンダーコート被覆材料は、90wt% Al-10 wt% Ti

(2) トップコート被覆材料は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 wt% TiO<sub>2</sub>

40

【0041】

【発明の効果】上述した説明ならびに実施例の結果から明らかなように、本発明の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共存するTiO<sub>2</sub>の一部もしくはその全部をTi<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x=1~9)の一般式で表される結晶型化合物に変化したセラミック溶射被覆は、シリコンウエハー等の吸着力が強く、一方で残留吸着力の減衰速度が速く、静電チャックとしての基本的な特性に極めて優れている。しかも、アンダーコート、トップコートとも基板や下層との密着性や緻密度も優れ、品質が安定している。また、体積固有抵抗率のバラツキが小さいので、品質管理が容易で生産性が高いなどの特徴が

50

(10)

特開平9-69554

17

18

あり、静電チャックを使用する産業分野の発展に大きく貢献する。

【図面の簡単な説明】

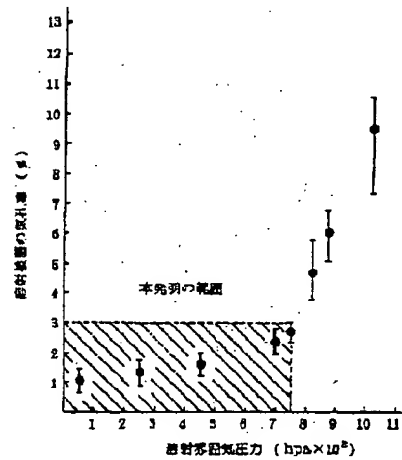
【図1】  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系溶射材料を用いてプラズマ溶射した際の雰囲気圧力と得られた被覆の気孔率の関係を示したグラフ。

【図2】 プラズマ溶射法によって施工した  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  系被覆形成静電チャックの体積抵抗率測定装置の概要図である。

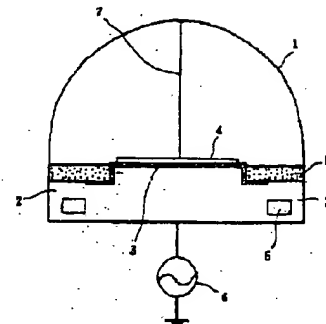
【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 静電チャック基板
- 3 溶射被覆
- 4 シリコンウエハ
- 5 冷媒を流す空孔
- 6 交流電源
- 7 アース線
- 8 絶縁用セラミックス

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/3065

H 0 2 N 13/00

D

H 0 2 N 13/00

H 0 1 L 21/203

Z

// H 0 1 L 21/203

21/302

B